

EUROPEAN PATENT OFFICE

PUBLICATION NUMBER : 2001279065
PUBLICATION DATE : 10-10-01

APPLICATION DATE : 30-03-00
APPLICATION NUMBER : 2000097863

APPLICANT : FUJI FIBER GLASS KK;

INVENTOR : YAMAZAKI HITOSHI;

INT.CL. : C08L 65/00 C08G 61/08 C08J 5/00 C08J 5/08 C08K 3/00 C08K 7/00 C08K 7/14
C08K 9/04 C09C 3/10

TITLE : PLASTIC MOLDED PRODUCT

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high-strength and high-rigidity plastic molded product especially excellent in mechanical physical properties such as flexural strength and flexural modulus without inhibiting ring-opening polymerization of a norbornene type cycloolefin.

SOLUTION: This plastic molded product is composed of at least one kind of inorganic filler treated with a thio-based coupling agent and metathesis polymer of the norbornene type cycloolefins. In the molded product, the inorganic filler is preferably glass fiber and the glass fiber is preferably treated with 0.1-2.5 wt.% thio-based coupling agent.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

cited in the European Search
Report of EP 04 74 6888 4
Your Ref.: 0405584P

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-279065

(P2001-279065A)

(43) 公開日 平成13年10月10日 (2001.10.10)

(51) Int.Cl. ¹	種別記号	F I	テ-7コ-ト(参考)
C 0 8 L 65/00		C 0 8 L 65/00	4 F 0 7 1
C 0 8 G 61/08		C 0 8 G 61/08	4 F 0 7 2
C 0 8 J 5/00	CEZ	C 0 8 J 5/00	4 J 0 0 2
5/08		5/08	4 J 0 3 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 J 0 3 7

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-97863(P2000-97863)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(71) 出願人 00023/145

富士ファイバ-グラス株式会社

栃木県真岡市鬼怒ヶ丘6番地

(72) 発明者 本田 则夫

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社聯合研究所内

(74) 代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

(22) 出願日 平成12年3月30日 (2000.3.30)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラスチック成形体

(57) 【要約】

【課題】 ノルボルネン型シクロオレフィンの開環重合を阻害することなく、曲げ強さ、曲げ弾性率などの機械物性に特に優れた高強度、高剛性のプラスチック成形体を提供する。

【解決手段】 チオ系カップリング剤で処理した少なくとも1種の無機充填材とノルボルネン型シクロオレフィン類のメタセシス重合体から成るプラスチック成形体。無機充填材がガラス繊維であると好ましく、ガラス繊維をチオ系カップリング剤0.1~2.5重量%で処理すると好ましいプラスチック成形体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チオ系カッピング剤で処理した少なくとも1種の無機充填材とノルボルネン型シクロオレフィン類のメタセシス重合体から成るプラスチック成形体。

【請求項2】 無機充填材がガラス繊維である請求項1に記載のプラスチック成形体。

【請求項3】 ガラス繊維をチオ系カッピング剤0.1~2.5重量%で処理した請求項2に記載のプラスチック成形体。

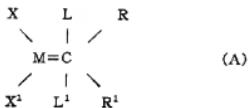
【請求項4】 無機充填材が200μm以下の粉粒体である請求項1に記載のプラスチック成形体。

【請求項5】 無機充填材がフレーク形状である請求項1に記載のプラスチック成形体。

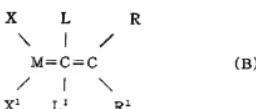
【請求項6】 無機充填材1~95重量%とノルボルネン型シクロオレフィン類のメタセシス重合体9~5重量%からなる請求項1ないし請求項5のいずれかに記載のプラスチック成形体。

【請求項7】 ノルボルネン型シクロオレフィン類のメタセシス重合体が一般式(A)または一般式(B)で表されるメタセシス重合触媒を用いて重合したことを特徴とする請求項1ないし請求項6のいずれかに記載のプラスチック成形体。

【化1】



【化2】



(一般式(A)、(B)で、Mはルテニウム又はオスミウム；R及びR¹は、それぞれ独立に水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、アリール基、炭素数1~20のカルボキシレート基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数2~20のアルケニルオキシ基、アリールオキシ基、炭素数2~20のアルコキシカルボニル基、炭素数1~20のアルキルチオ基、炭素数1~20のアルキルスルfonyl基又は炭素数1~20のアルキルスルfonyl基から選ばれ、それぞれは炭素数1~5のアルキル基、ハロゲン、炭素数1~5のアルコキシ基又はフェニル類で置換されても良く、前記フェニル類はハロゲン、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基で置換されていても良い；X及びX¹はアニオン性配位子；L及びL¹は中性の電子供与基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラスチック成形品に関し、さらには詳しく述べて、チオ系カッピング剤と少なくとも1種の無機充填材とノルボルネン型シクロオレフィンとメタセシス重合触媒からなる高強度、高剛性のプラスチック成形体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ジシクロペンタジエンなどをメタセシス重合して得られる架橋重合体は、機械物性が良好であり、耐薬品性や電気特性に優れていることから、種々の製品への適用が期待されている。ジシクロペンタジエン等のノルボルネン型シクロオレフィン類をメタセシス触媒系を用いて塊状重合させて、架橋重合成形体を得る方法は從来知られている。また、その際、充填材やガラス繊維を補強することも從来から知られている。例えば、特開昭58-1290013号公報には、メタセシス触媒成分及びモノマーとの混合物から成る溶液Aと、メタセシス触媒系の活性化剤及びモノマーとの混合物から成る溶液Bとを反応射出成形(RIM)法により架橋重合成形体を製造する方法が開示されており、また、前記成形体に補強剤を含有することも開示されている。この方法では、溶液Aと溶液Bを混合すると、短い誘導時間を経た後に急速に発熱反応し、架橋重合成形体が得られる。また、特開平2-276852号公報や特開平2-6525号公報には、式-C=H=C-H-で表される鎖状オレフィン基を有するシランカッピング剤やエポキシシリコンカッピング剤で処理したガラス繊維を補強剤として用いることにより、ノルボルネン系モノマーの開環重合を阻害することなく、曲げ弾性率や曲げ強さなどの機械強度が向上するガラス繊維補強化ノルボルネン系ポリマーが得られることが開示されている。

【0003】

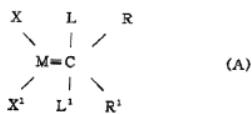
【発明が解決しようとする課題】上記の充填材やガラス繊維で補強された架橋重合体は、曲げ強さ、曲げ弾性率などの機械物性において比較的優れた値を示しているが、これらの機械物性では、その商品用途には制限があり、また、近年のエンジニアリングプラスチックに要求される物性値に対して、充分で有るとはいいかない。本発明は、この問題に鑑みなされたもので、ノルボルネン型シクロオレフィンの開環重合を阻害することなく、曲げ強さ、曲げ弾性率などの機械物性に特に優れた高強度、高剛性的プラスチック成形体を提供すること目的とするものである。

【0004】

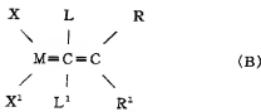
【課題を解決するための手段】上記目的を達成するためには、本発明はチオ系カッピング剤で処理した少なくとも1種の無機充填材とノルボルネン型シクロオレフィン類のメタセシス重合体から成るプラスチック成形体であり、高強度、高剛性的プラスチック成形体を提供するも

のである。無機充填材がガラス繊維であると好ましい成形体である。ガラス繊維をチオ系カッピング剤0.1～2.5重量%で処理すると好ましいプラスチック成形体である。無機充填材が200.0μm以下の粉粒体であると好ましいプラスチック成形体である。無機充填材がフレーク形状であると好ましいプラスチック成形体である。そして、無機充填材1～9.5重量%とノルボルネン型シクロオレフィン類のメタセシス重合体9.9～5重量%からなると好ましいプラスチック成形体である。また、本発明は、ノルボルネン型シクロオレフィン類のメタセシス重合体が一般式(A)または一般式(B)で表されるメタセシス重合触媒を用いて重合したことを特徴とする上記のいすゞに記載のプラスチック成形体である。

【化3】



【化4】



(一般式(A)、(B)で、Mはルテニウム又はオスミウム；R及びR¹は、それぞれ独立に水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、アリール基、炭素数1～20のカルボキシレート基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数2～20のアルケノリオキシ基、アリールオキシ基、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基、炭素数1～20のアルキルチオ基、炭素数1～20のアルキルスルフォニル基又は炭素数1～20のアルキルスルフィニル基から選ばれ、それぞれは炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン、炭素数1～5のアルコキシ基又はフェニル類で置換されていても良く、前記フェニル類はハロゲン、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基で置換されていても良い；X及びX¹はアニオン性配位子；L及びL¹は中性の電子供与基を示す。)

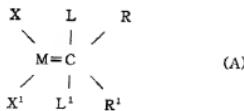
【0005】

【発明の実施の形態】本発明のプラスチック成形体に用いられる、ノルボルネン型シクロオレフィン系モノマーとしては、置換又は非置換のノルボルネン、ジヒドロシクロペンタジエン、メチルノルボルネン、ジメチルノルボルネン、エチルノルボルネン、エチリデンノルボル

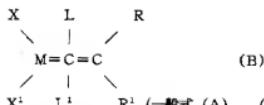
ネン、ブチルノルボルネンなどの二環ノルボルネン、ジシクロペンタジエン（シクロペンタジエンの三量体）、ジヒドロシクロペンタジエン、メチルジシクロペンタジエン、ジメチルジシクロペンタジエンなどの三環ノルボルネン、テトラシクロドデセン、メチルテトラシクロドデセン、ジメチルシクロトライドデセンなどの四環ノルボルネン、トリシクロペンタジエン（シクロペンタジエンの三量体）、テトラシクロベンタジエン（シクロペントジエンの四量体）などの五環以上のノルボルネン、シクロブテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、シクロオクタジエン、シクロドデセン、シクロドデカトリエン、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデンなどが挙げられる。また、2環以上のノルボルネン基を有する化合物、例えばノルボルナジエン、テトラシクロドデカジエン、対称型トリシクロベンタジエン等を多官能架橋剤として用いることもできる。さらに、ハイミック酸、無水ハイミック酸などのノルボルネン誘導体も用いることができる。これらの中でも、弾性率の高さ、経済性などからジシクロペンタジエン、メチルテトラシクロドデセン、エチリデンノルボルネン、トリシクロベンタジエン、テトラシクロベンタジエンなどの多環体のシクロオレフィン化合物を単独、または複数のシクロオレフィン化合物と混合して用いることが好ましい。特に、これらの多環体のシクロオレフィン化合物をメタセシス重合して得られるポリマは高弾性率であり、必要に応じてこれらに、シクロオクテン、シクロオクタジエン、シクロドデカトリエンなどの單環体のシクロオレフィン化合物を組み合わせることにより、弾性率を任意に制御することが可能である。

【0006】本発明では、從来知られているような金属触媒成分とアルキルアルミニウム系活性化剤とを組み合わせた2液系のメタセシス重合触媒系とは異なり、空気中の酸素や水分によって容易に触媒活性を失わずにシクロオレフィン系化合物をメタセシス反応で閉環重合させることができる特定のメタセシス重合触媒を用いると好ましい。そのようなメタセシス重合触媒として一般式(A)または(B)に挙げるようなRはカルベン触媒がある。

【化5】



【化6】



スミウム；R及びR¹は、それぞれ独立に水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、アリール基、炭素数1～20のカルボキシレート基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数2～20のアルケニルオキシ基、アリールオキシ基、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基、炭素数1～20のアルキルスルホキシ基、炭素数1～20のアルキルスルフィド基又は炭素数1～20のアルキルスルフィル基から選択され、それぞれは炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン、炭素数1～5のアルコキシ基又はフェニル類で置換されていても良く、前記フェニル類はハロゲン、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基で置換されていても良い；X及びX¹はアニオン性配位子であり、中心金属への配位を外したときに陰性電荷をもつ基のことであり、例えば、水素、ハロゲン、C₂F₅CO₂、CH₃CO₂、CFH₂C O₂、(CH₃)₂CO、(CF₃)₂(CH₃)CO、(C F₃)₂(CH₃)₂CO、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、トリル基、メシリ基、トリフルオロメタンスルホネート基等があり、特に好ましいものは両方共にハロゲン（特に、塩素）である。しおよびしはそれぞれ独立に中性の電子供与基を示す。中性的電子供与基は、中心金属への配位を外したときに中性電荷をもつ基のことである。このような基としては、例えば、PR¹R²R³（ここで、R¹は2級のアルキル基またはシクロアルキル基、R²およびR³はそれぞれ独立に、アリール基、炭素数1～10の1級アルキル基もしくは2級アルキル基、シクロアルキル基を示す。）で表されるホスフィン系電子供与基や、1,3-ジ置換イミダゾリン、p-置換ピリジン、ピリジン、p-フルオロピリジン、イミダゾリリデン化合物等がある。特に好ましいものは、トリシクロベンチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)イミダゾール-2-イリデン、1,3-ジメチルチル-4,5-ジヒドロ-2-イミダゾールなどが好ましい。

【0007】上記の金属カルベン化合物は、公知の合成法により得ることができる。例えば、Organometallics第16巻、18号、3867ページ（1997年）に示されているプロパギルクロライドを使用する方法が挙げられる。以下に触媒の合成例を示す。

合成例

500mLのFisher-Porter bottleにシクロオクタジエンアルミニウムシクロライド（21mモル）、トリシクロヘキシルホスフィン（42mモル）、水酸化ナトリウ

ム（7.2g）、酸素を除去したsec-ブタノール250mLを入れ、水素203kPa（2気圧）下で90°Cで加熱する。水素の吸収が終了するまで数回加圧を繰り返し、一晩搅拌を続ける。水素の圧力をかけたままで室温まで冷却し、淡黄色の沈殿物を得る。水30mLを加え沈殿物を浮遊し、水素気流中で乾燥して、Ru(H)₂(H₂)₂(Pch₃)₂を得る（收率約80%、chはシクロヘキシルを示す）。次に、このRu(H)₂(H₂)₂(Pch₃)₂(1.5mモル)をジクロロエタン溶液30mLに溶解し、-30°Cにて冷却する。3-クロロ-3-メチル-1-ブチ（1.5mモル）を加える。溶液は即座に赤紫に変わり、そのまま1.5分反応させる。冷却浴をはずし、脱ガスしたメタノール（20mL）を加えると紫色の結晶が沈殿する。メタノールで洗浄し、乾燥させて前記（A）のRuカルベン触媒(C1)₂(Pch₃)₂Ru=CH-CH=C(CH₃)₂を得る（收率95%）。（参考文献：Organometallics第16巻、18号、3867ページ（1997年））

【0008】これら触媒を使用することにより、プラスチック成形体の製作が簡単になる。特に纖維補強したプラスチック成形体をハンドレイアップ成形で作製する際に好適である。これらの触媒は、単独に又は2種類以上を組み合わせて使用できる。これらのメタセシス重合触媒の添加量は、ノルボルネン型シクロオレフィンに対して0.001～20重量%であるが、経済性および硬化速度の理由から好ましくは0.01～5重量%の範囲が好ましい。

【0009】本発明で用いられる無機充填材とは、纖維状、粉粒体、フレーク形状などいかなる形状のものも用いることができる。纖維充填材としては、例えばガラス纖維、炭素纖維、炭化珪藻纖維、スチール纖維、アモルファス纖維などが挙げられ、纖維以外の無機充填材としては、例えば、ガラスフレーク、ガラスピース、ガラスパルーン、ミルドガラス、蟠虫状ガラス粉、ケイ酸カルシウム、シリカ粉末、ケイ藻土、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、輕石パルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、モンモリロイド、ペントナイト、グラファイト、シリスパルーン、バーライト、フライアッシュ、Qセル、石灰灰、カーボン粉、アルミナ粉、フッ化アルミ、鉄粉、銅粉、硫化モリブデン、酸化アンチモン、赤堿、シリコンカーバイドなどが挙げられるが、無機充填材はこれらに限定されるものではなく、上記記載の無機充填材

以外の市販品も利用可能である。また、数種類の無機充填材を併用することもでき、その使用量および粒径、形状、品位などのグレードはプラスチック成形体の使用用途により、適宜決めることができるが、無機充填材の使用量は1～95重量%が好適である。

【0010】また、上記記載のガラス繊維としては、その形態について特に限定されるものではなく、ガラス繊布、チャップドストランド、チャップドストランドマット、ローピング、ガラスクロス、ローピングクロス、ミルドファイバーなどが挙げられるが、これら以外の市販品も利用可能である。また、形態に応じてフィラメント径と収束本数を適宜決めることができるが、好ましくはフィラメント径8～23μm、ストランド集束本数は50～4000フィラメントである。

【0011】本発明で用いるチオ系カップリング剤としては、その骨格中にS元素を含むものであれば、特に制限されるものではなく、代表的なものとして、メルカブトシラン($\text{HS-C}_3\text{H}_8-\text{S}-\text{i}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)_n、テトラスルファンシラン($\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_2-\text{Si-C}_3\text{H}_8-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{C}_3\text{H}_8-\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 等が挙げられ、また、メルカブト基を有するシリコンオリゴマなど他の非シリラン系のカップリング剤なども挙げられる。ガラス繊維への処理剤としては、ガラス繊維成形品形態に大きく依存するが、合成樹脂エマルジョン、カップリング剤、界面活性剤、及び帶電防止剤からなる、またはそれら一部を含む一般的なサジング剤において使用可能であり、その付着量はガラス繊維重量に対し、0.1～2.5重量%が好適である。

【0012】本発明のプラスチック成形体には、前記したノルボルネン型シクロオレフィンとメタセシス重合触媒、無機充填材、チオ系カップリング剤が必須成分であるが、必要に応じて有機充填材、改質剤、重合速度調節剤、着色剤、光安定剤などを任意に添加することができる。

【0013】本発明で用いられる有機充填材とは、アラミド繊維、ポリエステル繊維、ポリエチレンやポリプロピレンなどのオレフィン系繊維、木粉、ポリエスチルやポリスチレンビーズなどが挙げられる。これらは有機充填材の使用量は併用する無機充填材の使用量にもよるが、ノルボルネン型シクロオレフィン100重量部に対し、1.0～3.00重量部が好適である。

【0014】本発明で使用される改質剤としては例えば、エラストマー、天然ゴム、ブタジエン系ゴム、ステレン-ブタジエン共重合体(SBR)、ステレン-ブタジエン-ブタジエン-ステレンブロック共重合体(SBS)、ステレン-マレイン酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレンなどの熱可塑性樹脂が挙げられる。また、これらの熱可塑性樹脂はエスチル化されていても良く、極性基がグラフトされていてもよい。さらにエポキシ系、ウレ

タン系、ポリエステル系、シリコン系プレポリマを共重合あるいは分散させることでポリマの物性を改良することもできる。共重合プレポリマとしては例えば、エポキシとノルボルネンモノカルボキシリックアシッドを反応させて得られる化合物、イソシアネート化合物とノルボルネン-オールを反応させて得られる化合物、ハイミック酸変性ポリエステルなどが挙げられる。分散による改質を目的とするポリマとしてはエポキシ樹脂、エポキシアクリレートなどの誘導体、同様にウレタン樹脂およびウレタンアクリレートなどの誘導体、飽和ポリエスチル樹脂、不飽和ポリエスチル樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテル樹脂など公知の熱硬化性樹脂が挙げられる。

【0015】さらに石油樹脂も挙げられる。石油樹脂としてはエチレンプラントから精製される公知のC5またはC9留分を原料に製造されるものが挙げられる。例えば、日本ゼオン株式会社製商品名クイントンや同社製熱可塑性ポリノルボルネン商品名ノルソレックスなどがあげられる。これら石油樹脂は、數平均分子量が2000以上であることが好ましく、樹脂骨格中に水酸基やエステル基などの官能基を有していることがより望ましい。これら改質剤の使用量は目的とするポリマの物性にもよるが、通常ノルボルネン型シクロオレフィン100重量部に対し0.2～95重量部の範囲で用いることができる。より好ましくは0.5～60重量部の範囲である。

【0016】本発明で使用される重合速度調節剤としては、アクリル樹脂やポリエスチル樹脂などのラジカル重合性樹脂、メチルステレンダイマーなどの連鎖移動を起させるもの、オレフィン系樹脂、トリソプロピルフオスフィン、トリフェニルfosfatin、トリシロホキシルフォスフィンなどのリン酸塩が挙げられ、これらはノルボルネン型シクロオレフィン化合物100重量部に対し0.005～20重量部用いることができる。この使用量は可使時間を制御する目的であり、可使時間が短くても良い時にはその使用量を少なくし、長くしたいときは多くする。

【0017】着色剤としては、二酸化チタン、コバルトブルー、カドミウムエローなどの無機顔料、カーボンブラック、アニリンブラック、β-ナフトール、フタロシアニン、キナクリドン、アゾ系、キノクラン、インダンスレンブルーなどの有機系顔料が挙げられ、所望する色調に応じてそれぞれを配合する。これらは、2種以上組み合わせて使用しても良い。通常、これら顔料の添加量はノルボルネン型シクロオレフィン100重量部に対し、0.1～50重量部添加することができる。

【0018】本発明で用いられる光安定剤としては、紫外線吸収剤、光安定剤および酸化防止剤が挙げられる。紫外線吸収剤としては、例えばフェニルサリシレー

ト、パラ-*t*-ブチルフェニルサリシレートなどのサリチル酸系紫外線吸収剤、2、4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2、2'-ジヒドロキシ-4、4'-ジメトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'、5'-ジメチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'、5'-ジメチルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2-エチルヘキシリ-2-シアノ-3、3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3、3'-ジフェニルアクリレートなどのシアノアクリレート系紫外線吸収剤が挙げられる。これらは単独または2種類以上併用しても良い。これら紫外線吸収剤の添加量は接着剤の使用環境、要求特性により適宜決められるが、通常ノルボルネン型シクロオレフィン100重量部に対し、0.05~20重量部が好ましい。

【0019】また光安定化剤としてはビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバケート、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン重総合物などのヒンダードアミン系光安定剤が挙げられる。この光安定剤は通常ノルボルネン型シクロオレフィン100重量部に対し0.05~20重量部添加できる。

【0020】さらに本発明に用いられる酸化防止剤としては、パラベンゾキノン、トルキノン、ナフトキノンなどのキノン類、ハイドロキノン、パラ-*t*-ブチカルテコール、2,5-ジ-*t*-ブチルハイドロキノンなどのハイドロキノン類、ジ-*t*-ブチル・パラクレゾール、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロールなどのフェノール類、ナフテン酸銅やオクテン酸銅などの鈎塩、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルベンジルアンモニウムマレート、フェニルトリメチルアンモニウムクロライドなどの第4級アンモニウム塩類、キノンジオキシムやメチルエチルケトオキシムなどのオキシム類、トリエチルアミニ塩酸塩やジブチルアミニ塩酸塩などのアミン塩酸塩類が挙げられる。これら酸化防止剤は充填材との相性や目的とする成形作業性および樹脂保存安定性などの条件により種類、量を変えて添加する。通常、添加量はノルボルネン型シクロオレフィン100重量部に対し10~20,000ppmである。

【0021】この他にも、難燃材、消泡剤、潤滑剤、分散剤などを本発明の目的を損なわない範囲で使用することができる。

【0022】本発明のプラスチック成形体とは、前記ノルボルネン型シクロオレフィンとメタセシス触媒とチ

オ系シランカップリング剤と少なくとも1種の無機充填材からなり、ノルボルネン型シクロオレフィンとメタセシス触媒のメタセシス重合反応により硬化した成形体である。触媒をノルボルネン型シクロオレフィンに混合する際の温度は、通常は0~80°C、好ましくは室温~50°Cである。また、使用目的により前記した各種添加剤を添加することができる。プラスチック成形体の機械特性を十分に発現させるためには、硬化物の硬さ度(10.0%-[250°Cにおける重量減少率])を9.4%以上にするために、通常は加熱操作を行う。加熱操作は、外部から1段階、2段階、多段加熱で行うことができる。1段階加熱とする場合は、その温度は、通常0~250°C、好ましくは20~200°Cである。2段階加熱とする場合は、1段階目の温度は、通常は0~50°C、好ましくは30~80°Cで、重合時間は触媒の量および重合温度により適宜決めることができるが、通常1分~50時間である。2段階目の温度は、通常は20~200°C、好ましくは100~180°Cであり、重合時間は触媒の量および重合温度により適宜決めることができるが、通常1分~50時間である。多段加熱とする場合は、2段階加熱の温度範囲から適宜温度を選択して加熱することができる。また、前述のようにチオ系カップリング剤の付着量は、無機充填材に対し、0.1重量%より少ないとその効果が現れず、2.5重量%より多いとノルボルネン型シクロオレフィンの硬化阻害を起こすため、0.1~2.5重量%が好適である。さらに、無機充填材の使用量は1から95重量%で、使用用途により適宜決めることができる。

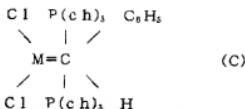
【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお実施例中、部とあるのは特に限定しない限り重量部を意味する。

【0024】(実施例1) メルカプトシラン($\text{HS-C}_6\text{H}_5-\text{S-i-(OCH}_3)_3$)0.4重量%及び酢酸0.25重量%、蒸留水99.35重量%からなる処理液を作製した。上記処理液中にガラスクロス(WF230; 富士ファイバーグラス株式会社商品名、質量203(g/m²)、織り密度タテ/ヨコ=19/18(本)を浸し、マングルにて加圧し、処理液ビックアップがガラスクロスに対して50重量%になるように調整し、ガラスクロスを乾燥機にて120°C、20分間乾燥する。乾燥したガラスクロスを約150mmの正方形に切断した後、さらにな120°Cの高温槽で約2時間乾燥させ、その後水分を吸収しないように冷却する。次に、市販の純度99重量%のジシクロベントジエン(以下D CPD)を約40°Cに加熱したのち、DCPD100部に対してもトリフェニルホスフィン(以下TPP)0.13部を加えて溶かし、次いで下記の構造式(C)のRuカルベン触媒O.1部を溶解させ配合液とした。

【0025】

【化7】

—P(c h)₃; トリシクロヘキシルフオスフィン

【0026】この配合液を上記の乾燥したガラスクロスに滴下しローラーで含浸・脱泡(ハンドレイアップ)させ、中間体とした。その後、その中間体をガラス板で挿み込み真空引きを行った。真空引き終了後、高温槽に入れ40°C、1.25°C、1時間の2段階加热を行った後、室温まで冷却し、ガラス纖維で補強されたプラスチック成形体を得た。

【0027】(比較例1)実施例1のメルカブトシラン処理ガラスクロスをアミノシラン処理ガラスクロスに置換えた以外は、上記実施例1と同様にしてガラス纖維で補強されたプラスチック成形体を得た。

【0028】(比較例2)メルカブトシラン処理ガラスク

ロスをエボキシシラン処理ガラスクロスに置換えた以外は、上記実施例1と同様にしてガラス纖維で補強されたプラスチック成形体を得た。

【0029】(比較例3)メルカブトシラン処理ガラスクロスをウレアドシラン処理ガラスクロスに置換した以外は、上記実施例1と同様にしてガラス纖維で補強されたプラスチック成形体を得た。

【0030】(比較例4)メルカブトシラン処理ガラスクロスを無処理ガラスクロスに置換した以外は、上記実施例1と同様にしてガラス纖維で補強されたプラスチック成形体を得た。

【0031】上記成形にて得られたプラスチック成形体から、ダイヤモンドカッター、打ち抜き型により、J1Sに準じた試験片を作製した。そして、これら試験片を用い、曲げ試験、引張試験、IZOD衝撃の各種評価を行った。その結果を表1に示した。

【0032】

【表1】

項目	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ドップリング剤 量(%)	メルカブトシラン	メルカブトシラン	メルカブトシラン	ケレートシラン	無処理
引張強度 数(%)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
引張強度 (kg/mm ²)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
引張強度 (重量%)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
曲げ強さ (kPa)	(33.2) [33.9]	(21.3) [21.7]	(19.4) [19.8]	(17.5) [17.8]	(16.6) [16.9]
曲げ強度率 (kPa)	(1.78) [1818]	(1.50) [1829]	(1.46) [1492]	(1.40) [1515]	(1.60) [1672]
IZOD衝撃 (J/cm)	(9.30) [94.8]	(11.7) [119]	(10.7) [108.8]	(8.18) [82.4]	(7.09) [71.9]

【0033】実施例1のメルカブトシランで処理したガラスクロスを用いたプラスチック成形体が、その他のシランカッピング剤及び無処理のガラスクロスを用いたプラスチック成形体と比較し、より高い曲げ強さ、曲げ弾性率を示しており、高強度、高剛性のプラスチック成形体を得ることができる。

【0034】

【発明の効果】本発明により、チオ系カッピング剤と少なくとも1種の無機充填材とノルボルネン型シクロオレフィンとメタセシス重合触媒を含む高強度、高剛性の

プラスチック成形体を提供することができる。このプラスチック成形体は、ジシクロペントジエンなどをメタセシス重合して得られる架橋重合成形体の優れた耐熱性に加え、高強度、高剛性が得られたところから、高強度、高剛性を要求する広い分野での利用が可能であり、例えば浄化槽、浴槽、キッチン天板、タンク、パイプユニットバス、壁パネル、プレジャーポート、下水槽、防食ラミネーティング、波板、配線板、絶縁材などの成形品、電気部品、電子部品などの用途に利用可能である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
C 0 8 K	7/00	C 0 8 K	7/00
	7/14		7/14
	9/04		9/04
C 0 9 C	3/10	C 0 9 C	3/10
(72)発明者 木村 健	茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社総合研究所内	F ターム(参考)	4F071 AA69 AB03 AB05 AB08 AB15 AB18 AB23 AB24 AB26 AB28 AB30 AD01 AD02 AD05 BA02 BB12 BC01
(72)発明者 山崎 仁	茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社総合研究所内	4F072 AA02 AA08 AB09 AB28 AC06 AD11 AE02 AE09 AE10 AK05 AK20 AL01	4J002 CE001 DA036 DA056 DA086 DD036 DE076 DE096 DE136 DE146 DE236 DG026 DG046 DG056 DJ006 DJ016 DJ036 DJ046 DJ056 DL006 FA046 FB156 FD016 FD030 FD040 FD050 FD070 FD090
		4J032 CA68 CD02 CE06 CF16 CF22 CG07	4J037 AA01 AA04 AA08 AA09 AA17 AA18 AA22 AA27 AA30 CB21 CC12 DD05 DD10 EE02 FF17